云 南 植 物 研 究 4(4): 407—411, 1982
Acta Botanica Yunnanica

毛萼香茶菜的新二萜成份(一)

王宗玉 许云龙*
(中国科学院昆明植物研究所)

毛萼香茶菜〔*Rabdosia eriocalyx* (Dunn) Hara〕系唇形科香茶菜属植物，产云南，四川西部，贵州南部，广西西部；生于山坡阳处灌丛中，海拔750—2600米，俗名大马鞭梢，烂脚丫巴草。民间用叶茎煨服退热，叶治香港脚，根止泻止痢，其成份研究尚未见报道。为了寻找新的抗癌活性成份，我们从其叶的乙醚提取物中分到四个单体，定名为毛萼甲、乙、丙和丁素 (eriocalyxin A, B, C and D)，根据光谱和化学证据，毛萼甲素和乙素这两个新二萜成份的结构分别确定为Ⅰ式和Ⅱ式。

毛萼甲素具下列数据：$C_{20}H_{24}O_5$ (M^+344)；mp 242—244°C；$[\alpha]_D^{18.5}+157.2°$ (C=0.127, $CHCl_3$)；UV λ_{max}^{EtOH}: 228 nm (logε 4.05)；IR ν_{max}^{Nujol}: 1753 (δ内酯), 1740 (五元环酮), 1722 (醛), 1680 (六元环 α, β-不饱和酮), 1640cm⁻¹ (双键)。其宽带去偶和偏共振去偶谱数据表明存在三个甲基，四个次甲基，四个亚甲基，三个四取代碳，两个烯碳，两个酮碳，一个醛碳和一个酯碳（指定见结构式Ⅰ）。

其氢谱中互相对应的 δ 9.90 (1H, d, j=4 Hz) 和2.98 (1H, d, j=4 Hz) 信号表明此醛基与一亚甲基相连。而 δ 6.57和5.92 (各1H, AB 型, j=10 Hz) 信号显示环内双键与羰基共轭。δ 4.89和4.81 (各1H, AB 型, j=11 Hz) 信号，δ 169.1的酯羰基信号和 δ 68.7 ppm 的次甲基碳信号表明存在δ内酯。δ 216.2 ppm 信号显示存在五元环酮。

上述数据和其氢谱中 δ 1.20 (3H, d, j=8 Hz, Me) 和1.32 (6H, s, 2×Me) 三个甲基信号建议毛萼甲素具类似 Effusin[1] 的螺断贝壳杉烯二萜 (Spirosecokaurene Diterpenoids) 骨架。在此骨架中，α,β-不饱和酮只能位于A环。其碳谱中，C_{10} 具异常低的化学位移 (δ 50.0 ppm) 而 C_4 只是微微移向低场 (δ 36.2 ppm)，说明 C_{10}受到了邻位羰基的去屏蔽效应，羰基在 C_1 位，双键居 C_2，C_3位。5β-H 和 20-H_2 信号比 Effusin 的偏于低场可解释为受 α，β-不饱和酮的去屏蔽效应所致。至此，毛萼甲素的结构可用Ⅰ式表示。

毛萼乙素分子式与甲素相同为 $C_{20}H_{24}O_5$ (M^+344)；mp 216—218°C；$[\alpha]_D^{18.5}$ 185.2° (C=0.108, $CHCl_3$)；UV λ_{max}^{EtOH}: 233.5 nm (log ε 4.19)；IR ν_{max}^{KBr}: 3325, 3250 (羟基), 1710 (与环外双键共轭的五元环酮), 1662 (六元环 α,β-不饱和酮), 1644 cm⁻¹ (双键)。其宽带去偶和偏共振去偶谱数据表明存在两个甲基，四个次甲基，四个亚甲基，三个四取代碳，四个烯碳，两个酮碳和一个半缩酮碳（指定见结构Ⅱ）。

本文于1982年4月7日收到。

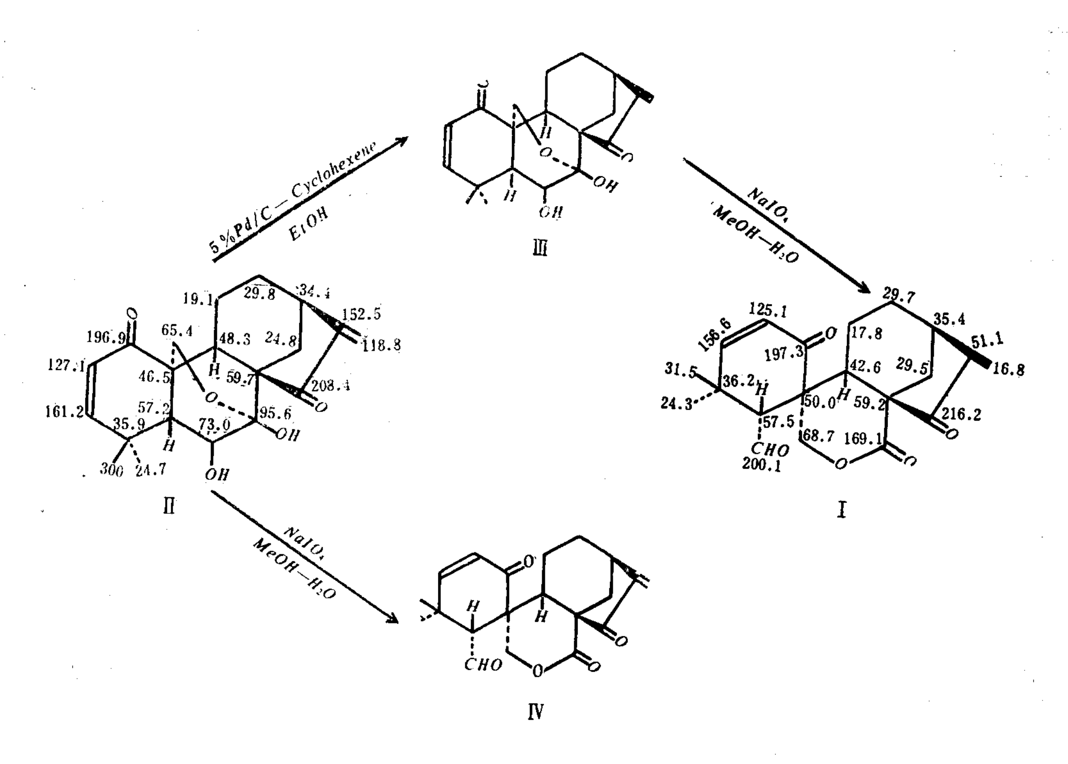
* 四川医学院药学系82年春季毕业生吴明参加部分试验工作。

乙素氢谱中于 δ6.78和5.86 ppm 有与甲素相似的 AB 型信号，而且除 C_{10} 外，A环碳原子的化学位移值都与甲素接近，表明其A环存在和甲素一样的α，β-不饱和酮结构，乙素于 δ 6.00和5.48 ppm 呈现两个宽单峰信号且 C_{15} 的化学位移值为 δ 208.4 ppm，较甲素偏高场，表明 C_{15} 羰基和 C_{17} 环外次甲基共轭。其碳谱中还有 δ 65.4的次甲基信号和 δ 95.6 ppm 的半缩酮信号。考虑到迄今从香茶菜属植物中所分得的二萜类成份[2]，可认为乙素具 ent-7β，20-epoxy-kaur-2，16-dien-1，15-dion-7α-ol 基本结构。其氢谱中羟基信号 δ 5.95（d，j=12 Hz，加 D_2O 消失）和与羟基同碳的质子信号 δ 3.98（dd，j=8，12 Hz，加 D_2O 变为 d，j=8 Hz）表明此羟基在 6β 位。因此，毛萼乙素的化学结构为 ent-7β，20-epoxy-kaur-2，16-dien-1，15-dion-6α，7α-diol（Ⅱ）。

比较甲素和乙素的化学结构可以预期，乙素（Ⅱ）经选择氢化继之氧化可转变为甲素（Ⅰ）。

溶乙素（Ⅱ）于无水乙醇中，以环已烯为给氢体（Hydrogen Donor），5%钯碳为催化剂（Catalyst）行催化转移氢化（Catalytic Transfer Hydrogenation）[3]得二氢化毛萼乙素（Ⅲ）$C_{20}H_{28}O_5$，与乙素（Ⅱ）比较，末端共轭双键引起的红外吸收 1644 cm^{-1} 消失，且1710向高波数移动至1725 cm^{-1}；在氢谱中，环外次甲基引起的 δ 6.00 和 5.48 ppm 这两个宽单峰消失，代之于1.10出现了仲甲基信号。很显然，催化转移氢化的结果仅仅选择性还原了环外双键。

溶Ⅲ于甲醇中，加入高碘酸钠 $NaIO_4$ 水液室温氧化邻二醇，得到氧化产物Ⅳ，其



毛萼甲素和乙素的 CMR 数据及其化学转换

光谱数据除末端次甲基外和甲素（Ⅰ）基本一致。同法氧化（Ⅲ）得氧化物，其特征光谱数据和Ⅰ完全一致。

实　验

熔点用 Kofler 显微熔点仪测定，未校正。薄层层析用硅胶G硬板，以氯仿-丙酮（7：3）展开，1：1硫酸水液喷雾后烘烤显色。紫外光谱用 Shimadzu UV-210A 型仪测定。红外光谱用 Shimadzu IR-450 型仪测定。核磁共振谱用 Brucker WH-90 PFT 型仪测定，以 TMS 为内标，$CDCl_3$ 为溶剂，用 ppm 表示化学位移。质谱用 MAT311A 型仪测定。

4.3公斤毛萼香茶菜叶粉用乙醚于索氏提取器中回流提取。回收乙醚得417克绿棕褐色抽出物。以乙醇溶解，活性碳回流脱色得淡黄色透明溶液，浓缩放置析出白色细粉状三萜酸沉淀，反复浓缩沉淀除去三萜酸，回收乙醇至干得 182 克残渣。经已烷反复提取剩137克，取112克经中性氧化铝柱脱色得82克，经硅胶柱层析，依次用二氯甲烷，二氯甲烷-丙酮（不同比例）冲洗，得毛萼丙素19克，乙素3.6克和丁素 0.5 克。由乙烷部分得甲素0.1克，丙素 2 克，精油 5 克。

1.毛萼甲素：经丙酮重结晶，得无色块状结晶。mp 242—244°C；$[\alpha]_D^{18.5}+157.2°$ (C=0.127, $CHCl_3$)；$C_{20}H_{24}O_5$ (M^+344)；计算值 %：C, 69.75；H, 7.02；实测值 %：C, 69.91；H, 7.04；UV λ_{max}^{EtOH}：228 nm (logε 4.05)；IR ν_{max}^{Nujol}：1753, 1740, 1722, 1680, 1640, 1300, 1263, 1223, 1100 cm^{-1}。MS m/e：344 (M^+), 316 (M^+-CO), 301 (M^+-CO—CH_3), 227, 149, 135, ……。PMR δ ($CDCl_3$)：1.20 (3H, d, j=8 Hz, 16 β-Me), 1.32 (6H, s, 2×Me), 2.98 (1H, d, j=4, Hz, 5β-H), 4.81, 4.89 (各1H, AB 型, j=11 Hz, 20-H_2), 5.92, 6.57 (各1H, AB 型, j=10 Hz, 2,3-H), 9.90 (1H, d, j=4 Hz, CHO)。CMR 数据及指定见Ⅰ式。

2.毛萼乙素：经丙酮重结晶，得无色针晶。mp 216—218°C；$[\alpha]_D^{18.5}-185.2°$(C=0.108, $CHCl_3$)；$C_{20}H_{24}O_5$ (M^+344)；计算值 %：C, 69.75；H, 7.02；实测值 %：C, 69.38；H, 6.89；UV λ_{max}^{EtOH}：233.5 nm (logε 4.19)；IR ν_{max}^{KBr}：3325, 3250, 1710, 1662, 1644, 1307, 1263, 1218, 1166, 1128, 1077, 1057, 990, 946, 815 cm^{-1}。MS m/e：344 (M^+), 329 (M^+-CH_3), 327 (M^+-OH), 326 (M^+-H_2O), 298 (M^+-CO-H_2O), 297 (M^+-OH-2×CH_3), 255, 213, 165, 147……。PMR δ ($CDCl_3$)：1.24, 1.38 (各3H, S, 2×Me), 4.02, 4.28 (各1H, AB 型 j=10 Hz, 4j=2Hz, 20-H_2), 5.48, 6.00 (各1H, br.s, 17-H_2), 5.86, 6.78 (各1H, AB 型, j=10 Hz, 2, 3-H), 3.98 (1H, dd, j=8, 12 Hz, 6α-H), 5.95 (1H, d, j=12 Hz, 6β-OH)。CMR 数据及指定见Ⅱ式。

3.毛萼丙素：经丙酯重结晶，得无色针晶。mp 186—190°C；$[\alpha]_D^{18.5}-122°$ (C=0.476, $CHCl_3$)；$C_{22}H_{28}O_6$ (M^+388)；计算值 %：C, 68.02；H, 7.27；实测值 %：C, 68.15；H, 7.29；IR ν_{max}^{KBr}：3420, 1739, 1710, 1664, 1230, 1056 cm^{-1}。由核磁共振谱解析，属 ent-kaurene 骨架类型的化合物，结构待定。

4.毛萼丁素：经丙酮重结晶得无色针晶。mp 247—250°C；$[\alpha]_D^{18.5}-118.4°$ (C=0.076, $CHCl_3$)；$C_{22}H_{32}O_6$ (M^+392)；计算值 %：C, 67.32；H, 8.22；实测值 %：C, 67.24；H, 7.86；IR ν_{max}^{Nujol}：3430, 3340, 3150, 1722, 1662, 1253, 1073 cm^{-1}。由核磁共振谱解析，可能仍属于 ent-kaurene 型化合物，结构待定。

5.二氢化毛萼乙素Ⅲ的制备：溶 100.3 毫克毛萼乙素于5.4毫升无水乙醇中，加入0.3毫升环己烯和50毫克 5 %钯碳，水浴上回流3.5小时，乘热过滤，常法处理得97毫克产物。用甲醇重结晶得无色针晶Ⅲ。$C_{20}H_{26}O_5$；mp 213—215°C；IR ν_{max}^{KBr}：3275, 1725, 1664, 1308, 1218, 1089, 1080, 1070, 1045 cm^{-1}。PMR δ ($CDCl_3$)：1.10 (3H, d, j=7 Hz, 16β-Me)，1.23, 1.36 (各3H, s, 2×Me)，3.97, 4.26 (各1H, AB型 j=10 Hz, 4j=1Hz, 20-H_2), 5.85, 6.80 (各1H, AB 型, j=10 Hz, 2, 3-H), 3.87 (1H, dd, j=8, 12 Hz, 6α-H)，5.73 (1H, d, j=12 Hz, 6β-OH)。

6.氧化毛萼乙素Ⅳ的制备：溶 108 毫克毛萼乙素于22毫升甲醇中，溶 811.2 毫克高碘酸钠于10.8毫升水中，将两种澄清液混合，振摇，室温放置两天，薄层检查已氧化完全，常法处理得无色粒状结晶Ⅳ 99毫克。$C_{20}H_{22}O_5$；mp 185—188°C；UV λ_{max}^{EtOH}：230.5 nm (logε 4.30)；IR ν_{max}^{KBr}：1755, 1740, 1724, 1710, 1690, 1680, 1667, 1640, 1262, 1220, 1048, 930, 834, 729 cm^{-1}。PMR δ($CDCl_3$)：1.32, 1.34 (各3H, s, 2×Me), 2.99 (1H, d, j=4 Hz, 5β-H), 4.85, 4.93 (各1H, AB 型, j=11 Hz, 20-H_2)，5.52, 6.04 (各1H, br. s, 17-H_2), 5.94, 6.59 (各 1H, AB 型, j=10 Hz, 2, 3-H)，9.89 (1H, d, j=4 Hz, CHO)。CMR 数据及指定另文报道。

7.二氢化毛萼乙素氧化物的制备：溶72毫克Ⅲ于14.7毫升甲醇中，溶 541.2 毫克高碘酸钠于 7.2 毫升水中，将两液混匀，室温放置两天，薄层检查反应完全。常法处理得淡黄色稠状物42毫克，经甲醇重结晶得无色块状结晶，其特征光谱数据和毛萼甲素Ⅰ完全一致。$C_{20}H_{24}O_5$；mp 213—215°C；IR ν_{max}^{KBr}：1750, 1740, 1725, 1680, 1635, 1255, 1219, 1100, 922 cm^{-1}；PMR δ ($CDCl_3$)：1.20 (3H, d, j=8 Hz, 16β-Me)，1.30, 1.34 (各3H, s, 2×Me)，2.95 (1H, d, j=4 Hz, 5β-H), 4.82, 4.91 (各1H, AB 型, j=11 Hz, 20-H_2), 5.93, 6.59 (各1H, AB型, j=10 Hz, 2,3-H, 9.89 (1H, d, j=4 Hz, CHO)。

参 考 文 献

〔1〕 I. Kubo et al., 1980; J. C. S. Chem. Comm., 1206—7.
〔2〕 E. Fujita et al., 1976; Heterocycles, 5, 793—838.
〔3〕 G. Brieger et al., 1974; Chem. Rev., 74 (5), 567—80.

NEW DITERPENOID CONSTITUENTS OF RABDOSIA ERIOCALYX

Wang Zongyu and Xu Yunlong
(*Kunming Institute of Botany, The Academy of Sciences of China*)

Abstract

Four componts, eriocalyxin A, B, C and D, were isolated from the ether extract of the leaves of *Rabdosia eriocalyx* (Dunn) Hara collected in Yunnan. Two of them, namely (I) and (II), were established as new diterpenoids having a spirosecokaurene and an entkaurene-skeleton by means of spectroscopic and chemical methods, respectively.

Eriocalyxin B possesses in vivo tumor-inhibitory activity.